МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)



Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 99-ЯФ

ВОЛЬФРАМ

МОСКВА
1970

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 года.

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от I ноября 1954г.№ 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

ПРИЛОЖЕНИЕ № 3 § 8. Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим путем.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Ядерно-физические методы
Инструкция № 99-ЯФ

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА В ВОЛЬФРАМОВЫХ РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

Москва , 1970

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 99 - ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 16 от 28 июня 1969 г.).

Председатель НСАМ В.Г.Сочеванов

Председатель секции ядерно-физических методов А.Л.Якубович

Ученый секретарь Р.С.Фридман

Инструкция № 99-ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 16 от 23 июня 1969 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 марта 1970 г.

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА В ВОЛЬФРАМОВЫХ РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ [x)]

Сущность метода

Вольфрам определяют флуоресцентным рентгенорадиометрическим методом [5,6,7] по интенсивности его характеристического излучения, возбуждаемого в пробе радиоактивным источником Tu^{170}.

Анализ ведут по $K\alpha_1,\alpha_2$-линиям вольфрама, для выделения которых применяют дифференциальные фильтры из эрбия (Er_2O_3) и иттербия (Yb_2O_3). Излучение источника предварительно фильтруют через свинцовую пластинку толщиной ~1 г/см^2. Этим подавляется излучение Tu^{170} с энергией ~53 кэв, которое не возбуждает К-линий вольфрама. Такой при-

---

[x)] Внесена в НСАМ лабораторией ядерно-физических и изотопных методов анализа ВИМСа, 1968 г.

ем улучшает отношение полезного сигнала к фону и этим повышает чувствительность и воспроизводимость определения вольфрама.

Так как в полосу пропускания дифференциальных фильтров из эрбия и иттербия попадают K_{α_1} - линия тантала, $K_{\alpha_1\alpha_2}$ - линии рения, $K_{\beta_1\beta_2}$ - линии иттербия и тулия, то эти элементы мешают определению вольфрама. В присутствии этих элементов результаты определения вольфрама завышаются:

I%	тантала эквивалентен	0,70% WO_3
I %	тулия -	" 0,33% WO_3
I %	иттербия-	" 0,44% WO_3
I %	рения -	" I,04% WO_3

Метод рекомендуется для определения вольфрама, если мешающие элементы присутствуют в количествах, не вызывающих существенных погрешностей в его определении. Если же мешающие элементы присутствуют в значительных количествах и содержание их известно, то метод может применяться, но из результатов следует вычесть поправку, которую находят, умножая содержание мешающего элемента (в %) на его вольфрамовый эквивалент.

Вольфрам определяют относительным методом, сравнивая интенсивность аналитических линий вольфрама, содержащегося в исследуемой и в эталонной пробах. Вольфрам определяют в промежуточных по поверхностной плотности слоях пробы. При этом интенсивность аналитической линии зависит не только от содержания вольфрама, но и от состава матрицы (наполнителя) пробы - ее абсорбционных свойств [1,2,5,7]. Матричный эффект устраняют, применяя способ "гипотетических эталонов" (способ "подложки") [3,5,7].

При несущественном матричном эффекте вольфрам определяют без учета абсорбционных свойств, применяя селективный фильтр из иттербия.

Методика анализа в промежуточных слоях без учета абсорбционных свойств проще и производительнее, чем по способу "подложки", обеспечивает лучшую воспроизводимость результа-

тов, но имеет ограниченную область применения - рекомендуется для рядовых определений вольфрама в диапазоне содержаний 40-70% WO_3 в однородных по составу пробах. Среднее расхождение между результатами повторных определений по опыту работы ВИМСа составляет ± 0,2-0,5 % WO_3 .

Методика анализа в промежуточных слоях по способу "подложки" рекомендуется для рядовых определений вольфрама, начиная с содержаний 0,0I - 0,02% WO_3 и выше в неизвестном или изменчивом по составу материале (различные руды и продукты их обогащения).

Таблица I

Допустимые расхождения [4]

Содержание вольфрама, %	Допустимые расхождения, % отн.
5 - 9,99	I5
2 - 4,99	2I
I - I,99	23
0,5- 0,99	26
0,2- 0,499	29
0,I- 0,I99	34
0,05- 0,099	38

Методика опробована в диапазонах содержаний 0,0I-8% WO_3 и 40-70% WO_3 . Среднее расхождение между результатами основных и повторных определений (коэффициент вариации) по опыту работы ВИМСа составляет:

± I-2% отн. при содержаниях вольфрама 40-70% WO_3
± 3% " " " I-8% WO_3
± 8% " " " 0,05-I% WO_3
± 30% " " " 0,0I-0,05% WO_3

№ 99 - ЯФ

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА В ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СЛОЯХ ПО СПОСОБУ "ПОДЛОЖКИ"

Методика флуоресцентного рентгенорадиометрического определения вольфрама в промежуточных слоях по способу "подложки" разработана Г.В.Остроумовым, Д.В.Токаревой, А.А.Архиповым, Е.С.Кудряшовым, Е.А.Кирьяновой (ВИМС, 1968 г.).

Реактивы и материалы

1. Кальций углекислый, х.ч.
2. Стронций углекислый или окись стронция, ч.д.а.
3. Окись алюминия прокаленная или гидроокись, х.ч.
4. Ангидрид вольфрамовый, х.ч.
5. Окись железа, х.ч.
6. Окись иттербия, Iс.
7. Окись эрбия, I с.
8. Полистирол суспензионный марки "Б" (Кусковский химический завод, Московская обл.) или марки "ПС-С" (Горловский азотно-туковый завод).
9. Парафин для лабораторных целей, очищ.
10. Стандартные или контрольные образцы с надежно установленным содержанием вольфрама порядка 0,0n %, 0,n %, I-3%, ~10%, ~40%, ~70% WO_3. В этих образцах должны отсутствовать тантал, рений, тулий, иттербий и не должны содержаться в значительных количествах (n %)элементы с атомными номерами, близкими к атомному номеру вольфрама (Z =50-83).
11. "Пустые" пробы (иначе "нулевые", т.е. пробы, не содержащие вольфрама): известняк, кварцевый песок, не содержащие вольфрама, тантала, рения, тулия, иттербия, а также значительных количеств (n %) элементов с атомными номерами Z = 50-83.
12. Искусственные стандартные смеси с содержанием вольфрама ~50%, ~10% и ~1% WO_3, изготовленные из реактива WO_3 на основе различных наполнителей (табл.2).

Таблица 2

Стандартные искусственные смеси

№ № смесей	Содержание WO_3, %	Состав наполнителя
I	50 I0 I	3 вес.части Fe_2O_3 + I вес.часть SzO
2	50 I0 I	7 вес.частей Fe_2O_3+ I вес.часть SzO
3	50 I0 I	Fe_2O_3
4	50 I0 I	I вес.часть Fe_2O_3+ I вес.часть $CaCO_3$
5	50 I0 I	$CaCO_3$
6	50 I0 I	SiO_2 или $Al(OH)_3$

Сначала готовят наполнители указанного состава, тщательно перемешивая исходные компоненты. Затем отвешивают 5,000 г наполнителя, помещают в ступку, добавляют 5,000 г вольфрамового ангидрида, смачивают спиртом, тщательно истирают и перемешивают. Еще дважды смачивают спиртом и тщательно перемешивают в ступке. Полученная смесь после пол-

ного испарения спирта содержит около 50% WO_3.

Навеску 2,000 г этой смеси таким же образом смешивают с 8,00 г того же наполнителя. Получают вторую смесь, содержащую ~ 10% WO_3. Затем навеску 1,000 г второй смеси смешивают таким же образом с 9,00 г того же наполнителя. Получают третью смесь, содержащую ~ 1% WO_3.

Точное содержание WO_3 рассчитывают, исходя из количества примесей во взятом вольфрамовом ангидриде (или из содержания в нем вольфрама).

Таким образом приготовляют стандартные смеси на каждом наполнителе с содержанием 50, 10 и 1% WO_3.

Смеси, изготовленные на чистом известняке, как обладающие средними абсорбционными свойствами, используют в качестве эталонов: первую (~ 50% WO_3) - для определения содержаний 40-70% WO_3, вторую (~ 10% WO_3) - для определения содержаний > 3% WO_3 и третью (~ 1% WO_3) - для определения содержаний < 3% WO_3.

Правильность состава эталонов (т.е. соответствие фактического содержания WO_3 расчетному) проверяют сопоставлением результатов рентгенорадиометрического анализа стандартных или контрольных образцов с паспортным содержанием в них вольфрама.

Смеси хранят в эксикаторе или в склянках с хорошо притертой пробкой.

13. Подложки - 2 шт. - плоскопараллельные диски- таблетки из смеси вольфрамового ангидрида и полистирола (~ 250 мг WO_3 и ~ 500 мг полистирола - для первой подложки и ~ 800 мг WO_3 и ~ 500 мг полистирола - для второй подложки). Готовят прессованием.

Первую подложку используют при определении содержаний < 3% WO_3, вторую - при определении содержаний > 3% WO_3. Каждую подложку закрепляют в отдельную оправу из плексигласа (рис.3,4).

I4. Дифференциальные фильтры. Приготовляют из окисных соединений эрбия и иттербия способом, рекомендованным в инструкции к прибору [6]. Поверхностная плотность эрбия в фильтре должна быть $\sim$ 0,30 г/см^2, иттербия - $\sim$ 0,28 г/см^2.

Аппаратура и оборудование

А. Выпускаемое промышленностью

I. Рентгенорадиометрический анализатор "Минерал-2"[x)] или "Минерал"3"[6] в комплектации, выпускаемой заводом.

2. Радиоактивный изотоп Tu^{I70} в виде ампулированного источника, активностью 0,3-0,5 г экв.радия.

3. Весы аналитические.

4. Пресс гидравлический не менее, чем на 4 тонны. Рекомендуется школьный пресс (рис.I), выпускаемый заводом "Физприбор № 2".

5. Ступка яшмовая ($\varnothing$ I5-20 см) с пестиком.

Б. Специально изготовляемое

I. Емкости в виде стаканов с плотно закрывающейся крышкой и с шайбой (рис.2) для перемешивания исследуемого материала с полистиролом - I0 шт.

2. Оправа для подложки (рис.3) - 3 шт.

3. Оправа для пробы (рис.3 и 4)- 8 шт.

---

x) При использовании прибора "Минерал-2" для фильтрования излучения источника Tu -I70 в штатив прибора должны быть внесены конструктивные изменения и дополнения, указанные на рис. 5,6 и в приложении к инструкции.

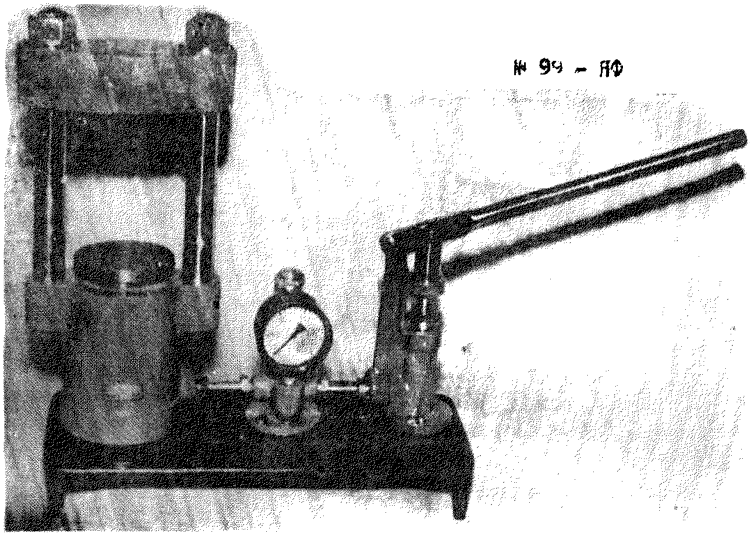

Рис.I. Гидравлический пресс (общий вид).

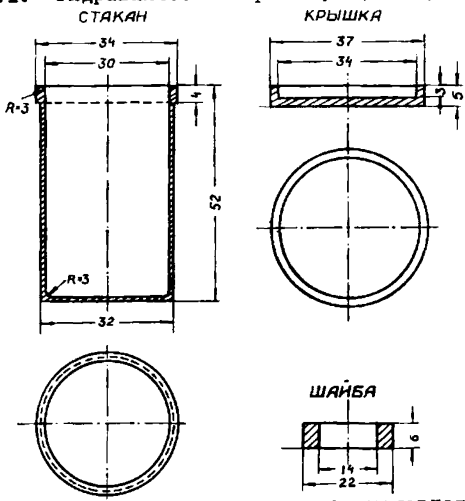

Рис.2.Стакан для смешивания исследуемого материала с полистиролом. Стакан с крышкой выполнены из нержавеющей стали, шайба - из латуни.

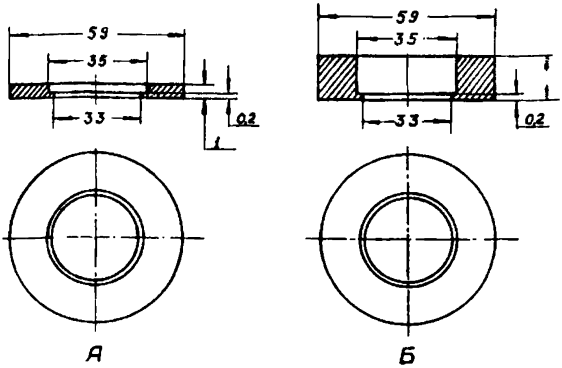

Рис.3. Оправа из плексигласа: А - для подложки, Б - для пробы (масштаб по вертикали увеличен в 5 раз)

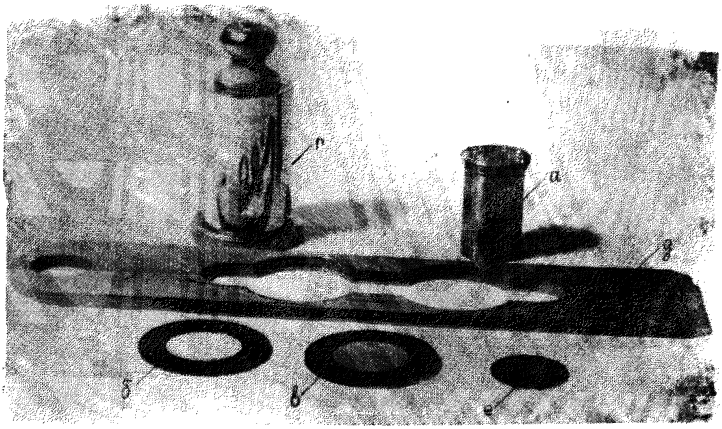

Рис.4. Принадлежности для определения вольфрама. а - стакан для смешивания исследуемого материала с полистиролом. б - оправа для подложки, в - оправа для пробы, г - пресс-форма, д - кассета для проб (прободержатель), е - образец пробы-таблетка.

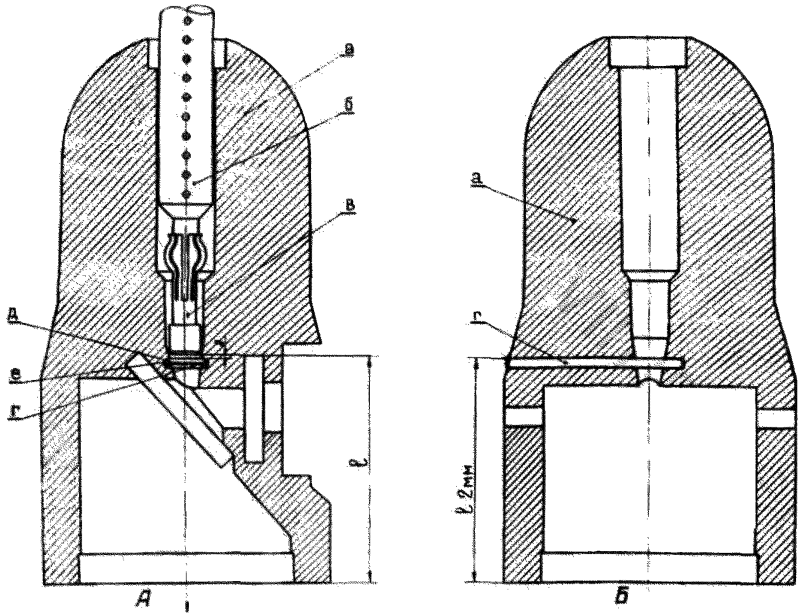

Рис.5. Схематический разрез свинцовой камеры штатива после внесения конструктивных изменений.
А – сечение в плоскости, проходящей через оси вертикального (для источника) и горизонтального (для датчика) каналов;
Б – сечение в плоскости, проходящей через ось вертикального канала (для источника) и ось, перпендикулярную оси горизонтального канала (для датчика);
а – свинцовая камера без силуминового корпуса и без дна; б – держатель источника;
в – цанга; г – дополнительная прорезь в свинцовой камере; д – дополнительный экран;
е – дополнительная кассета; ℓ – расстояние от основания камеры до дна цанги при крайнем опущенном положении держателя источника с цангой (размер для разметки положения прорези).

ПРИМЕЧАНИЕ: На рис. Б цанга, держатель изотопа и кассета вынуты.

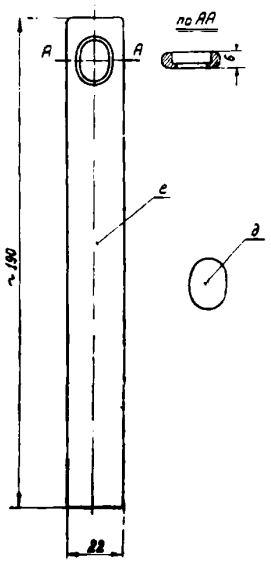

Рис.6. Дополнительная кассета (е) и дополнительный экран (д). Выполнено: е – из дюраля, д – из свинца.

Ход анализа

I. Подготовка проб к анализу

Анализируемые пробы, искусственные стандартные смеси, "пустые" пробы и эталоны прессуют в виде плоскопараллельных дисков-таблеток с одинаковой для всех равномерной поверхностной плотностью: ~0,44 г/см^2 пробы - при определении содержаний < I0% WO_3 и ~ 0,II г/см^2 пробы-при определении содержаний 40-70% WO_3.

В качестве связующего материала используют полистирол.

Навеску пробы 4,00 г (при определении содержаний < I0% WO_3) или I,00 г (при определении содержаний 40-70% WO_3) и навеску полистирола I,00 г всыпают в стакан (рис.2,4а), опускают в него шайбу, плотно закрывают крышкой и энергично встряхивают в течение ~ I мин, чтобы полистирол равномерно распределился в пробе. Всю полученную смесь,включая остатки, снятые со стенок и дна стакана куском фотопленки, засыпают в прессформу [x] (рис.4г), разравнивают поворотом поршня прессформы с легким нажимом на его головку и прессуют в течение ~ I мин. под давлением ~ I50 кг/см^2 (по манометру).

Спрессованный образец - таблетку выталкивают поршнем из цилиндра прессформы и маркируют мягким карандашом.

При изготовлении подложек и эталонных образцов для большей прочности таблеток прессформу со спрессованным материалом нагревают до ~ I50^{0}С(на электроплитке до легкого шипения влаги на наружной стенке пресоформы) и затем, не вынимая таблетки, повторно пресоуют в течение ~ 20 мин (до полного остывания прессформы).

II. Подготовка прибора к работе

Прибор проверяют и настраивают по прилагаемой к нему инструкции[6].

Для обеспечения максимальной чувствительности следует установить такую ширину окна дискриминатора и такой коэффициент усиления, чтобы отношение корня квадратного из величины фона к полезному сигналу было наименьшим.

---

[x] В комплекте к прибору "Минерал-2" прессформа именуется "приспособление для изготовления фильтров".

Затем оценивают максимально возможную счетную загрузку прибора. Для этого при различных положениях источника, начиная с более удаленного, измеряют интенсивность аналитических линий вольфрама от двух проб, содержащих ~ I% WO_3 и ~3% WO_3 ($J_{пр_1}$, $J_{пр_3}$), и для каждого положения источника вычисляют отношение $\frac{J_{пр_3}}{J_{пр_1}}$. Максимальную скорость счета с иттербиевым фильтром, при которой отношение $\frac{J_{пр_3}}{J_{пр_1}}$ остается постоянным, принимают за предельно допустимую счетную загрузку.

В процессе работы следят, чтобы величина скорости счета не превышала предельно допустимую, регулируя ее перемещением источника или используя диафрагмы. В процессе анализа условия облучения и измерений исследуемой, эталонной и "пустой" проб должны быть одинаковы. Далее юстируют, как указано в инструкции к прибору[6], дифференциальные фильтры по К-линиям эрбия и свинца и затем проверяют разбаланс фильтров измерением "пустых" проб, приготовленных из $CaCO_3$, SiO_2, $Al(OH)_3$, Fe_2O_3.

Ш. Определение содержания вольфрама

I. В одно из гнезд прободержателя (рис.4д) устанавливают подложку, закрепленную в оправе, в другое - пустую оправу такой же толщины, как и первая.

2. Анализируемую пробу, приготовленную в виде таблетки, помещают в третью оправу и устанавливают в гнездо прободержателя поверх уже находящейся там пустой оправы.

3. Прободержатель вводят в штатив прибора и устанавливают так, чтобы проба попала под поток возбуждающего излучения.

4. Измеряют скорость счета от пробы с иттербиевым ($N'_{пр}$) и эрбиевым ($N''_{пр}$) фильтрами, делая по два замера с каждым фильтром в последовательности: $N'_{пр}$; $N''_{пр}$; $N''_{пр}$; $N'_{пр}$. Продолжительность (t) одного замера пробы составляет: 4 мин - при содержании $< 0,I-0,2\%$ WO_3, 2 мин - при содержании 0,I - I% WO_3 и I мин - при содержании $>$ I% WO_3.

5. Оправу с пробой помещают в другое гнездо прободержателя поверх оправы с подложкой и измеряют суммарную скорость счета от пробы с подложкой с иттербиевым ($N'_{п+пр}$) и эрбиевым ($N''_{п+пр}$) фильтрами.

Затем оправу с пробой поворачивают в гнезде на 180^0 и измеряют скорость счета с обоими фильтрами в обратном порядке ($N''_{п+пр}$; $N'_{п+пр}$). Подложка остается всегда в одном и том же фиксированном положении.

Продолжительность одного замера пробы с подложкой составляет I мин.

6. Измерение каждой серии проб начинают и заканчивают измерением эталонной и "пустой" проб. При стабильно работающей аппаратуре эталонную и "пустую" пробы измеряют 2-3 раза в день.

В качестве эталона используют искусственную стандартную смесь на основе известняка с соответствующим содержанием вольфрама, в качестве "пустой" пробы - известняк или кварцевый песок.

"Пустую" пробу измеряют только без подложки. Форма записи результатов измерений приведена в табл.3.

IУ. Вычисление результатов

Содержание вольфрама в исследуемой пробе (С пр) рассчитывают по формуле:

$$C_{пр} = \frac{J_{пр}}{\frac{J_{эт}}{C_{эт}} \cdot i_{пр}} , \qquad (I)$$

где $C_{эт}$ - содержание вольфрама в эталонной пробе, $\%WO_3$;

$J_{пр}$; $J_{эт}$ - интенсивность аналитических линий вольфрама (или величин, ей пропорциональных) от исследуемой и от эталонной проб, имп/мин;

$i_{пр}$ - коэффициент, учитывающий отличие удельной интенсивности аналитических линий исследуемой пробы от удельной интенсивности эталонной пробы.

Величины, входящие в расчетную формулу, определяют следующим образом:

I. По результатам измерения "пустой" пробы определяют среднюю величину разбаланса фильтров Δ_0 в имп/мин.

$$\Delta_0 = \frac{1}{t}(N'_0 - N''_0)_{ср}$$

2. По результатам измерения эталонной и исследуемой проб без подложки определяют среднюю разность скоростей счета Δ с одним и другим фильтрами в имп/мин.

$$\Delta_{эт} = \frac{1}{t}(N'_{эт} - N''_{эт})_{ср};\ \Delta_{пр} = \frac{1}{t}(N'_{пр} - N''_{пр})_{ср}$$

3. Определяют $J_{эт}$ и $J_{пр}$

$$J_{эт} = \Delta_{эт} - \Delta_0\ ;\quad J_{пр} = \Delta_{пр} - \Delta_0$$

4. По результатам измерения эталонной и исследуемой проб с подложкой определяют среднюю разность скоростей счета Δ с одним и другим фильтрами в имп/мин.

$$\Delta_{п+эт} = (N'_{п+эт} - N''_{п+эт})_{ср}$$

$$\Delta_{п+пр} = (N'_{п+пр} - N''_{п+пр})_{ср}$$

5. Определяют интенсивность аналитической линии от подложки при перекрытии ее последовательно эталонной ($J_{п.эт}$) и исследуемой ($J_{п.пр}$) пробами в имп/мин.

$$J_{п.эт} = \Delta_{п+эт} - \Delta_{эт}\ ;\quad J_{п.пр} = \Delta_{п+пр} - \Delta_{пр}$$

6. Вычисляют отношение

$$\frac{J_{п.пр}}{J_{п.эт}} = S_{пр} \qquad (2)$$

7. По предварительно построенному графику зависимости $i_{пр} = f(S_{пр})$ (рис.7) находят величину $i_{пр}$, соответствующую найденному для исследуемой пробы $S_{пр}$.

Пример расчета всех величин приведен в табл.3.

Построение графика зависимости $i_{пр} = f(S_{пр})$

Данными для построения графика $i_{пр} = f(S_{пр})$ являются соответственные значения величин $S_{пр}$ и $i_{пр}$.

Их можно получить как экспериментальным, так и расчетным путем.

Для экспериментального определения зависимости $i_{пр}=f(S_{пр})$ измеряют в качестве проб искусственные стандартные смеси с различным составом наполнителя и одинаковым содержанием вольфрама (табл.2), равным содержанию в эталонной пробе (смесь на основе $CaCO_3$) .

Для каждой смеси рассчитывают значение $S_{пр}$ по формуле (2) и коэффициента $i_{пр}$ по формуле(I). Определение зависимости $i_{пр}=f(S_{пр})$ расчетным путем изложено в "методических указаниях по проведению флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа"[5] .

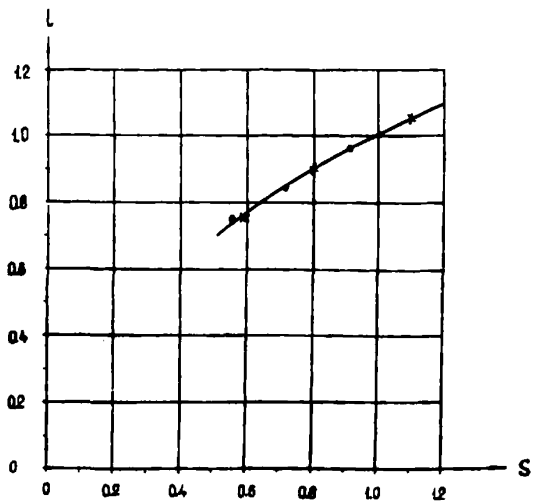

Рис.7. График зависимости $i_{пр}=f(S_{пр})$
О - экспериментальные точки;
Х -точки, полученные расчетным путем[5]
при $m\bar{\mu}_{эт}$ =0,35 и $S_{пр}$ =0,6; 0,8; I,I;I,3.

№ 99 – ЯФ

Таблица 3

Форма записи и примеры расчета при рентгенорадиометрическом анализе в промежуточных слоях по способу "подложки"

№№ проб	Измерения проб в подложкой (п + пр)					Измерения проб без подложки (пр.)								
	Длительность измерения t мин.	Счет с фильтрами 10^3 имп: Yb фильтр $N'_{п+пр}$	Ez фильтр $N''_{п+пр}$	$\Delta = (N'_{п+пр} - N''_{п+пр})$	$\Delta_{п+пр} = \frac{1}{t}(N'_{п+пр} - N''_{п+пр})_{ср}$	Длительность измерения t мин.	Счет с фильтрами 10^3 имп: Yb фильтр $N'_{пр}$	Ez фильтр $N''_{пр}$	$\Delta = (N'_{пр} - N''_{пр})$	$\Delta_{пр} = \frac{1}{t}(N'_{пр} - N''_{пр})_{ср}$	$J_{п.пр} = \Delta_{п+пр} - \Delta_{пр}$	$S_{пр} = \frac{J_{п.пр}}{J_{п.эт}}$	$i_{пр}$ – снимается с графика $i_{пр} = f(S_{пр})$	$C_{пр} = \frac{C_{эт}(\Delta_{пр} - \Delta_0)}{(\Delta_{эт} - \Delta_0)\, i_{пр}}$
I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2	I3	I4	I5	I6
Пример расчетов при экспериментальном определении зависимости $i_{пр} = f(S_{пр})$															
Пустая проба (известняк)							4	II68,0	II65,5	2,5	0,54				
							4	II69,2	II67,4	I,8					
Эталон I% WO_3 в известняке	I	583,2	383,7	I99,5	I98,I		2	789,6	638,0	I5I,6	75,6	I22,5			
	I	58I,6	384,9	I96,7			2	788,5	637,7	I50,8					
Смесь В-I I% WO_3	I	440,9	3II,2	I29,7	I29,2		2	656,5	54I,8	II4,7	56,8	72,4	0,59	0,76	
	I	439,0	3I0,4	I28,6			2	655,9	548,4	II2,5					
Эталон I% WO_3 в известняке	I	580,6	383,3	I97,3	I97,7		2	789,9	639,3	I50,6	74,I	I23,6			
	I	58I,5	383,4	I98,I			2	785,3	639,4	I45,9		–			
Пустая проба (известняк)							4	II70,3	II68,6	I,7	0,46				
							4	II68,4	II66,4	2,0					

$$J_{п.эт} = \frac{I22,5 + I23,6}{2} = I23,0$$

Для смеси В-I $S_{пр} = \frac{J_{п.пр}}{J_{п.эт}} = \frac{72,4}{I23,0} = 0,59$

$$\Delta_0 = \frac{0,54 + 0,46}{2} = 0,50$$

$$\Delta_{эт} = \frac{75,6 + 74,I}{2} = 74,85$$

$$i_{пр} = \frac{\Delta_{пр} - \Delta_0}{\Delta_{эт} - \Delta_0} = \frac{56,80 - 0,50}{74,85 - 0,50} = \frac{56,30}{74,35} = 0,76$$

Пример вычисления результатов анализа

Пустая проба						4	856,3	849,I	7,2	I,84	
						4	856,2	848,7	7,5		
Эталон I% WO_3	I	370,3	260,8	II0,0	II0,7	2	535,3	45I,4	83,9	42,28	68,4
	I	37I,9	260,5	III,4		2	535,2	450,0	85,2		

I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2	I3	I4	I5	I6
	Проба № 40	I	360,3	29I,8	68,5	69,2	2	5I6,7	490,0	26,7	I3,25	56,0	0,82	0,9I	0,3I
		I	359,9	290,I	69,6		2	5I5,5	489,2	26,3					
	Вводок I% WO_3	I	369,I	259,2	I09,9	II0,I	2	534,9	450,9	84,0	42,I8	67,9			
		I	370,4	260,I	II0,3		2	535,7	45I,0	84,7					
	Чистая проба						4	855,3	848,2	7,I	I,89				
							4	854,8	846,8	8,0					

$$J_{п.эт} = \frac{68,4 + 67,9}{2} = 68,2$$

$$\Delta_0 = \frac{I,84 + I,89}{2} = I,86$$

$$\Delta_{эт} = \frac{42,28 + 42,I8}{2} = 42,23$$

$$S_{пр} = \frac{J_{п.пр}}{J_{п.эт}} = \frac{56,0}{68,2} = 0,82$$

Из графика рис.7 $i_{пр} = f(S_{пр})$ находится $i_{пр}$, соответствующее данному $S_{пр} = 0,82$

$$C_{пр} = \frac{I,0\ (I3,25 - I,86)}{(42,28 - I,86).0,9I} = \frac{II,39}{40,37.0,9I} = 0,3I\%\ WO_3$$

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА В ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СЛОЯХ БЕЗ УЧЕТА АБСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Методика флуоресцентного рентгенорадиометрического определения вольфрама в промежуточных слоях без учета абсорбционных свойств разработана Г.В.Остроумовым, Д.В.Токаревой, А.А.Архиповым, Е.С.Кудряшовым (ВИМС, 1968 г.).

Реактивы и материалы

1. Кальций углекислый, х.ч.
2. Стронций углекислый или окись стронция, ч.д.а.
3. Окись алюминия прокаленная или гидроокись, х.ч.
4. Ангидрид вольфрамовый, х.ч.
5. Окись железа, х.ч.
6. Окись иттербия, Ic.
7. Окись эрбия, I с.
8. Полистирол суспензионный марки "Б" (Кусковский химический завод, Московская обл.,) или марки "ПС-С" (Горловский азотнотуковый завод).
9. Парафин для лабораторных целей, очищ.
10. Стандартные или контрольные образцы с содержанием вольфрама от 38-40% до 70% WO_3 и с тем же составом наполнителя, что и в анализируемых пробах: из них 8-10 образцов (через интервал 4-6% WO_3) используются в качестве эталонов. В этих образцах должны отсутствовать тантал, рений, тулий, иттербий.
11. "Пустые" пробы (иначе "нулевые", т.е. пробы, не содержащие вольфрама): известняк, кварцевый песок, не содержащие вольфрама, тантала, рения, тулия, иттербия, а также зна-

чительных количеств (n %) элементов с атомными номерами Z =50-83.

I2. Дифференциальные фильтры. Приготовляют из окисных соединений эрбия и иттербия способом, рекомендованным в инструкции к прибору[6]. Поверхностная плотность эрбия в фильтре должна быть ~ 0,30 г/см^2, иттербия – ~ 0,28г/см^2.

Аппаратура и оборудование

I. Аппаратура и оборудование те же, что для флуоресцентного рентгенорадиометрического определения вольфрама в промежуточных слоях по способу подложки [x/]

Ход анализа

I. Подготовка проб к анализу

Анализируемые пробы, стандартные или контрольные образцы и "пустые" пробы прессуют в виде плоскопараллельных дисков-таблеток с одинаковой для всех равномерной поверхностной плотностью ~ 0,II г/см^2. В качестве связующего материала используют полистирол.

Навеску 1,00 г пробы и 1,00 г полистироле смешивают и прессуют так же, как при определении вольфрама по способу "подложки"/см. выше/.

II. Подготовка прибора к работе

Прибор проверяют и настраивают так же, как при определении вольфрама в промежуточных слоях по способу "подложки" (см.выше).

III. Определение содержания вольфрама

I. Анализируемую пробу, приготовленную в виде таблетки, помещают в оправу (рис.3[б]) и устанавливают в гнездо прободержателя (рис.4д).

x/Для обеспечения хорошей точности анализа поток возбуждающего излучения должен быть раскаллиминован таким образом,чтобы в крайнем нижнем положении источника облучению подвергалась бы вся проба/таблетка/без захвата оправы.Каллимация возбуждающего потока проверяется по световому пятну на пробе-таблетке от источника света,помещаемого на место источника излучения.При этом следует регулировать счетную загрузку прибора,используя диафрагмы или меняя расстояние от пробы до датчика.

2. Прободержатель вводят в штатив прибора и устанавливают та.., чтобы проба попала под поток возбуждающего излучения.

3. Измеряют скорость счета от пробы с иттербиевым фильтром ($N'_{пр}$), делая два одноминутных измерения. Второе измерение выполняют, повернув оправу с пробой на 180^0 вокруг оси, перпендикулярной к их плоскости.

Измерение каждой серии анализируемых проб(4-5 шт) начинают и заканчивают измерением эталона, для которого каждый раз делают 4 одноминутных измерения (два из них после поворота оправы с эталоном на 180^0).

В качестве эталона используют один из стандартных или контрольных образцов с тем же составом наполнителя, что анализируемые пробы.

Форма записи результатов измерений приведена в табл.4.

IУ. Вычисление результатов

Содержание вольфрама в исследуемой пробе (Спр) определяют по графику (рис.8), построенному предварительно по результатам измерения стандартных или контрольных проб.

Среднюю скорость счета от исследуемой пробы $\bar{N}'_{пр}$ приводят ко дню построения графика $C_{эт} = f(N'_{эт})_2$ [x] следующим образом:

I. По результатам двух измерений эталона - до и после измерения исследуемой пробы ($\bar{N}'_{эт}$)$_1$ и ($\bar{N}'_{эт}$)$_2$ определяют среднее значение скорости счета от эталона

$$N'_{эт.н} \text{ [x]} = \frac{(N'_{эт})_1 + (N'_{эт})_2}{2}$$

2. По величине $N'_{эт.н}$ и по средней скорости счета от эталона $N'_{эт.2}$ в день построения графика $C_{эт} = f(N'_{эт.2})$ определяют коэффициент К

$$K = \frac{N'_{эт.2}}{N'_{эт.н}}$$

---

x) Индексом "2" обозначен день построения графика, индексом "н" - день измерения проб.

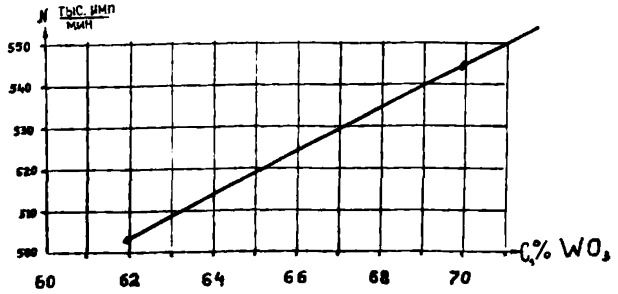

Рис.8. График зависимости $C_{эт}=f(N'_{эт.2})$

Таблица 4

Форма записи и пример расчетов при рентгенорадиометрическом анализе в промежуточных слоях без учета абсорбционных свойств

№ № проб	Длительность измерения (мин.)	Счет с фильтром 10^3 имп, N'	Ср.скорость счета 10^3 имп/мин ($\bar{N}'_{пр}$)	Коэфф. $K=\frac{N'_{эт}}{N'_{эт.н}}$	$N'_{пр.2}=(\bar{N}'_{пр})\cdot K$ 10^3 имп/мин	$C_{пр}$ % WO_3 находят по графику $C_{пр}=f(N'_{пр.2})$
Эт IIа	I	502,9	502,65	$\frac{504,5}{502,7}$ =		
	I	502,7		= I,004		
	I	503,0				
	I	502,0				
	I	52I,0	52I,I		52I,I×I,004=	
Проба 525	I	52I,2			=523,2	65,25

3. Определяют приведенное ко дню построения графика значение скорости счета от исследуемой пробы.

$$N'_{пр.2} = K(\bar{N}'_{пр})$$

4. Находят по графику содержание вольфрама, соответствующее найденному значению $N'_{пр.2} = K(\bar{N}'_{пр})$
Пример расчета приведен в таблице 4.

Построение графика зависимости $C_{эт} = f(N'_{эт.2})$

Для построения графика измеряют с иттербиевым фильтром 5-6 стандартных или контрольных образцов с разным надежно установленным содержанием вольфрама ($C_{эт}$) в пределах 38-72% WO_3 (через интервал 5-6% WO_3) и с тем же составом наполнителя, что и анализируемые пробы. Для обеспечения нужной статистической точности каждый образец измеряют не менее четырех раз по I мин. (два из них после поворота образца на 180^0).

По полученным для каждого образца средним скоростям счета ($\bar{N}'_{эт}$) и по известным содержаниям вольфрама $C_{эт}$ строят график $C_{эт} = f(N'_{эт.2})$.

В связи с естественным радиоактивным распадом изотопа Tu^{170} и возможными небольшими изменениями режима работы электронной схемы прибора график регулярно проверяют через каждые 4-5 дней.

Литература

I. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. Изд-во физ.мат.литературы, 1959 г.

2. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. Гостехиздат, 1957г.

3. Быков В.П., Сорокин И.В. Способ графического нахождения гипотетических эталонов при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе. Ж.зав.лаб.№ 4, 1966 г.

4. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности (воспроизводимости) результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях МГ СССР, НСАМ, 1968 г.

5. Методические указания по проведению флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа. Методические указания НСАМ № 3, 1968 г.

6. Техническое описание и инструкция по эксплуатации рентгенорадиометрического анализатора "Минерал-2",1965 г., или "Минерал-3",1967 г.

7. Якубович А.Л., Зайцев Е.И., Прилидговский С.М. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. Атомиздат, 1969 г.

Приложение

Конструктивные изменения в штативе прибора "Минерал-2"

Конструктивные изменения в приборе заключаются в введении в него подвижного экрана для фильтрования излучения источника Tu^{170}.

Экраном служит свинцовая пластинка толщиной 0,8-1 мм, перекрывающая устье коллиматора вертикального канала датчика, в котором находится источник Tu^{170}.

В штативе прибора со стороны, откуда вводятся кассеты с пробами и фильтрами, делают дополнительную прорезь через литой силуминовый корпус и свинцовую камеру (рис.5), через которую с помощью дополнительной кассеты (рис.6) подводят экран под устье коллиматора.

Приблизительные размеры прорези и ее положение в свинцовой камере штатива, а также размеры экрана, дополнительной кассеты и окна в ней для экрана указаны на рис.5 и 6.

Необходимо учитывать следующее:

1. Прорезь делают в плоскости, перпендикулярной оси вертикального канала (в котором находится источник) и расположенной на 2 мм ниже дна цанги при крайнем опущенном положении держателя источника, которое фиксируется расстоянием 1 на рис.5. Нельзя делать сквозную прорезь с выходом на противоположную сторону.

2. Дополнительную кассету из дюраля изготовляют по размерам прорези.

3. Экран и окно в кассете, в которое вставляют экран, по форме должны соответствовать сечению устья коллиматора, а по размерам должны быть шире этого сечения на 1 мм в каждую сторону. Окно в кассете размечают, вставив кассету в прорезь до упора.

4. В литом силуминовом корпусе штатива прорезь делают по месту.

Сдано в печ.19/Ш-70г.Подп. к печ.20/УШ-70 г.
Л-100115 Заказ №15.Уч.изд.л.1,0 Тираж 400

Ротапринт ОЭП ВИМСа

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Группа анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
II	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5–100,5%	
III	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IV	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком	I–2
V	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников" при близких к кларковым содержаниях	Ошибка определения не должна превышать половины допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, – по договоренности с заказчиком	0,5
VI	Анализ рядовых геохимических проб	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют – по договоренности с заказчиком	
VII	Полуколичественный анализ:	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов, применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускается отклонения на 0,5–1 порядок.	
VIII	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru